

XP-002258634

AN - 1992-212067 [26]

AP - JP19900263629 19901001; [Previous Publ. JP4139222] ; JP19900263629
19901001

CPY - MITU

DC - A23 A32

FS - CPI

IC - C08G69/44 ; C08J5/00 ; C08L77/00

MC - A05-E07 A11-C

PA - (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

PN - JP2961857B2 B2 19991012 DW199948 C08J5/00 003pp

- JP4139222 A 19920513 DW199226 C08J5/00 004pp

PR - JP19900263629 19901001

XA - C1992-095801

XIC - C08G-069/44 ; C08J-005/00 ; C08L-077/00

AB - J04139222 Polymer mouldings are produced by applying a magnetic field to wholly aromatic polyesteramides (PEA) as heat liq. crystal polymers in the liq. crystal state.

- The PEA is pref. prepd. from aromatic diamine, aromatic dicarboxylic acid, aromatic diol, aromatic amino- or oxy-carboxylic acid or aromatic oxyamino cpd. Pref. the PEA have a melt visocisty of 100-3000 cp at the temp. at which the magnetic field is applied. The PEA may contain other polymers, organic and inorganic substances e.g. pigments, fillers. The PEA are melted and held in a magnetic field of at least several thousand gauss in the liq. crystal state for 5-90 mins. The mouldings are fibre, film, sheet or three-dimensional mouldings.

- ADVANTAGE - The mouldings have high orientation and good mechanical properties e.g. elasticity.

- In an example, PEA was prepd. by melt-polymerising 0.4 mole of 2-acetoxy-6-carboxynaphthalene, 0.1 mole of terephthalic acid and 0.1 mole of p-aminophenol. The polymer has a dynamic melt viscosity of 1000 cp (at 310 deg.C 0.01 Hz). The magnetic field of 100 Kgauss was applied to the polymer at 330 deg.C for 20 mins. and moulded into a 1 mm dia. rod. The rod had a high dynamic bending elasticity of 54 GPa (at room temp./110Hz). (Dwg.0/0)

IW - PRODUCE MOULD HIGH ORIENT ELASTIC APPLY MAGNETIC FIELD WHOLE AROMATIC POLYESTERAMIDE HEAT LIQUID CRYSTAL STATE

IKW - PRODUCE MOULD HIGH ORIENT ELASTIC APPLY MAGNETIC FIELD WHOLE AROMATIC POLYESTERAMIDE HEAT LIQUID CRYSTAL STATE

NC - 001

OPD - 1990-10-01

ORD - 1992-05-13

PAW - (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

TI - Prodn. of mouldings with high orientation, elasticity, etc. - by applying magnetic field to wholly aromatic polyesteramide heated to liq. crystal state

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139222

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 J 5/00
C 08 G 69/44
// C 08 L 77:00

識別記号

CFG
NSR

庁内整理番号

8517-4F
9053-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高分子成形体の製造方法

⑯ 特 願 平2-263629

⑰ 出 願 平2(1990)10月1日

⑱ 発 明 者 織 田 文 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

高分子成形体の製造方法

2 特許請求の範囲

(I) 熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、熱液晶性高分子が全芳香族ポリエステルアミドであることを特徴とする高分子成形体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高分子成形体の製造方法に関する。詳しくは、磁場を用いて高分子成形体を製造する方法に関する。

(従来の技術とその課題)

ポリマー成形体の弾性率は分子鎖の配向に依存する。高分子の分子鎖の配向を達成する手段としては各種の延伸、液晶紡糸等が開発されてきた。しかし、これらの技術によって成形される製品は、フィルムやファイバー等に限定されていた。

一方、磁場を液晶性高分子に作用させる方法が

任意の形状を有する成形体における分子配向手段として注目される。しかしながら磁場による配向のエネルギーは比較的小さいことから、液晶性高分子を配向させることには解決すべき問題が多い。

(課題を解決するための手段)

高弾性率と磁場配向性の両方を満たすポリマーの化学構造について検討を行った結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、熱液晶性高分子が全芳香族ポリエステルアミドであることを特徴とする高分子成形体の製造方法である。

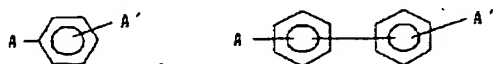
以下、本発明を詳述べる。

熱液晶性高分子は加熱溶融時に液晶を形成する高分子であり、各種の高分子が知られている。磁場の作用によって高分子鎖を高度に配向させるには、磁場による配向エネルギーが小さいため比較的分子量の低いあるいは低粘度のポリマーが好ましい。一方、成形体の力学特性については、一般

に分子量の高い方が好ましい。この矛盾する2つの要求を満たすにはポリマーの化学構造が重要である。本発明では熱液晶性高分子として全芳香族ポリエステルアミドを用いる。

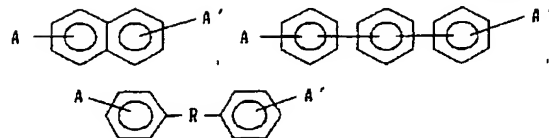
全芳香族ポリエステルアミド自体は公知であり、芳香族環同志をエステル結合とアミド結合で連結した主鎖構造を有する熱液晶性高分子であり、好ましくは主鎖がエステル結合で構成され50モル%以下のアミド結合を有するものがあげられる。

全芳香族ポリエステルアミドとして好ましいものとしては、以下に示す芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール化合物、あるいは芳香族アミノカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、芳香族オキシアミノ化合物あるいはこれらの機能性誘導体、これらの核置換化合物から選ばれた2種以上の組合せから合成される全芳香族ポリエステルアミドである。

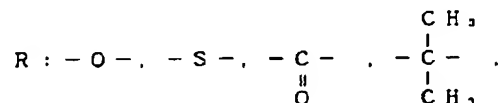


3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等が挙げられ、このうち好ましいものは1, 4-フェニレンジアミン、メチル-1, 4-フェニレンジアミン、クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタレンジアミンである。

芳香族ジカルボン酸の好ましい具体例はテレフタル酸、イソフタル酸、ビス-4-カルボキシルフェニル-1, 4-ベンゼン、4, 4'-カルボキシルジフェニル、ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ジ



ここで、A, A' : -OH, -COOH, -NH₂ およびこれらの機能性誘導体



また芳香環はアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ハロゲン基で置換されていても良い。

芳香族ジアミンの具体例としては、1, 4-フェニレンジアミン、メチル-1, 4-フェニレンジアミン、クロル-1, 4-フェニレンジアミン、

フェニルケトン-4, 4'-ジカルボン酸、メチルテレフタル酸、クロルテレフタル酸、フェニルテレフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、ジフェニル-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボン酸である。

芳香族ジオールの好ましい具体例は、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、アセトキシハイドロキノン、ニトロハイドロキノン、ジメチルアミノハイドロキノン、1, 5-ジヒドロキシナフトール、1, 6-ジヒドロキシナフトール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ベンゼンである。

芳香族アミノカルボン酸の好ましい具体例は、p-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、p-アミノ-ο-メトキシ安息香酸、p-アミノ-ο-クロロ安息香酸等である。

芳香族オキシカルボン酸の好ましい具体例は、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン-p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシビフェニルカルボン酸、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシジフェニルエーテル、2-クロロ-p-ヒドロキシ安息香酸等である。

芳香族オキシアミノ化合物の好ましい具体例はp-アミノフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-1-ナフトール、3-メチル-4-アミノフェニル、N-メチル-4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-メチル-4-ヒドロキシ-4'-アミノジフェニルである。

重合は公知の方法に従い、アセチル化されたアミノ基および水酸基とカルボン酸基の反応を加熱溶融状態で行う方法により全芳香族ポリエステルアミドが得られる。

全芳香族ポリエステルアミドが磁場配向に適する理由は明らかではないが、異種結合による結晶

性の低下などが考えられる。ポリマーの重合度は、磁場配向に対して大きな影響を持つ。これを磁場を作用させる温度での溶融粘度（コンプレートタイプ粘度計による動的粘度 2×10^{-2} Hz）で代表させると、数10ないし数万ボイズ程度の全芳香族ポリエステルアミドが用いられる。成形性と成形品物性のバランスからは溶融粘度100ボイズから3000ボイズ程度の全芳香族ポリエステルアミドが好ましく使用される。全芳香族ポリエステルアミドは単独あるいは液晶性を失わない範囲で他のポリマーさらには有機、無機材料、例えば染料、顔料、フィラー等と複合化された形で使用することが出来る。

本発明は、上述の液晶性全芳香族ポリエステルアミドを溶融し、例えば押出あるいは射出成形にて成形体を製造する際、あるいは成形後再加熱して液晶を形成している状態で磁場を印加する。

磁場を作用させる方法としては、全芳香族ポリエステルアミドを加熱し、ネマチック液晶状態の溶融物を磁場中に必要な時間保持すればよい。こ

のとき、該ポリマーの流動変形は出来るだけ遅ける方がよい。さらには、流動変形直後のポリマーに磁場を作用させることも好ましくない。配向が進んだ後、冷却固化し配向構造を固定化する過程は、磁場中で行なう方法あるいは、磁場外に取り出して行なう方法のどちらも採ることが可能である。印加される磁場は電磁石等で造ることが出来る。高度の配向を得るためには数千ガウス以上の磁場が必要で10000ガウス以上の磁場が好ましい。この場合には、超伝導磁石の利用が好適である。また、印加する時間は5～90分程度である。

本発明で製造する成形体としては例えば繊維、フィルム、板および種々の形状を持つ3次元的成形品等が挙げられる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳述するが本発明はその要旨を超えない限り、実施例に限定されるものではない。

実施例1および比較例1

2-アセトキシ-6-カルボキシナフタレン（0.4モル）、テレフタル酸（0.1モル）、p-アミノフェノール（0.1モル）から溶融重合により熱液晶性ポリエステルアミドを合成した。このポリマーの動的溶融粘度をコンプレート型粘度計を用いて310℃、 2×10^{-2} Hzで測定したところ10³ボイズであった。

このポリマーに330℃で20分間、100キロガウスの磁場を作用させて直径1mmのロッドを成形した。このロッドは5.4GPa（室温、110Hzスパン15mmで測定）の非常に高い動的曲げ弾性率を示した。

比較のため上記のポリマー組成においてp-アミノフェノールの代りにクロルヒドロキノンを使用したポリマーを同様に合成した。

このポリマーの溶融粘度を前記と同様にして測定したところ、800ボイズであった。また、前記と同一の方法、条件により成形した直径1mmのロッドの弾性率は3.5GPaと本発明の方法に比べて小さいものであった。

〔発明の効果〕

本発明方法によれば、高配向した弾性率等の機械特性に優れた高分子成形体を得ることができる。

出 願 人 三 菱 化 成 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一

(ほか1名)